ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON NATRIUM

AUF

MONOCHLORESSIGSÄURE-ÄTHYLESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

ARNOLD ERLENBACH

aus Nürnberg.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1889.

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Strassburg unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Fittig ausgeführt.

Ich spreche hiermit meinem hochverehrten Lehrer für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich erteilten Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank aus.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

Einleitung.

Die von Geuther entdeckte, von Frankland und Duppa, Wislicenus u. A. weiter studierte Bildung des Acetessigesters aus Natrium und Essigester hat nicht nur deshalb ein so ausserordentliches Interesse erregt, weil sie den Ausgangspunkt zum Aufbau einer grossen Anzahl organischer Verbindungen bildet, sondern auch, weil der bis heute noch nicht vollständig aufgeklärte Verlauf der Reaktion zu den verschiedensten Hypothesen Veranlassung gegeben hat.

Ein nicht geringes Interesse bot voraussichtlich die Erforschung der Einwirkung der Alkalimetalle auf die Ester von halogenirten Säuren, doch hatten die bisher in dieser Richtung unternommenen Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt.

Zunächst sei hier erwähnt, dass Baeyer[1] die Einwirkung von Natrium auf Monobromessigsäureäthylester untersucht hat und dabei die Aether zweier dreibasischen Säuren der Aconitsäure und der Citracetsäure erhalten haben will. Die angeführten Analysen erlauben jedoch nicht einen derartigen Schluss zu ziehen, und dann hat Baeyer auch keine Versuche

[1] Ann. chem. pharm. 135, 306.

angestellt, welche die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formeln beweisen.

Tanatar[1] hat Silber auf Dichloressigäther bei 220° einwirken lassen und dabei einen Ester erhalten, der mit Barytwasser verseift Maleïnsäure lieferte. Da bei diesem Verfahren eine hohe Temperatur notwendig war und infolgedessen Umlagerungen stattfinden konnten, so hat Tanatar das Silber durch Natrium ersetzt und die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lassen. Das Reactionsprodukt der Destillation unterworfen gab einen Ester, aus welchem Tanatar nach dem Verseifen mit Baryumhydroxyd ebenfalls Maleïnsäure erhielt. Jedenfalls, und das kommt hier bloss in Betracht, ist Maleïnsäureäther nicht das direkte Produkt der Einwirkung von Natrium auf Dichloressigäther.

Beide Chemiker haben eben die bei der Reaktion sich bildenden Natriumverbindungen der Destillation unterworfen, wobei natürlich Condensationen vor sich gehen können, statt die Ester mit verdünnten Säuren abzuscheiden und diese in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Schon nach diesen allerdings noch sehr unvollkommenen Versuchen schien die Entstehung von Bernsteinsäureäther bei der Einwirkung von Natrium auf Monochloressigester sehr unwahrscheinlich und war eher die Bildung von Körpern zu erwarten, die in naher Beziehung zum Acetessigester stehen.

Die in vorliegender Arbeit angegebenen Versuche haben die Vermutung bestätigt, es bildet sich die Natriumverbindung des Oxäthylmonochloracetessigesters, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$2\ C_4H_7ClO_2 + 2\ Na = C_8H_{12}ClNaO_4 + NaCl + 2\ H$$

(Chloressigester) (Natriumoxäthylchloracetessigester)

---

[1] Ber. 12, 1563.

Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäureäthylester.

Metallisches Natrium in reinen Monochloressigäther eingetragen wirkt lebhaft und unter starker Erwärmung, die sich bei unzureichender Kühlung bis zur Entzündung des Natriums steigern kann, ein. Das Reaktionsprodukt, eine tiefbraungefärbte harzige Masse, wurde nicht weiter untersucht.

Mässigt man die Einwirkung, indem man den Chloressigäther mit Aether verdünnt, so tritt auch noch eine bedeutende Wärmeentwicklung ein, wobei der Aether ins Sieden gerät und sich ein gelbbraunes Pulver ausscheidet, das beträchtliche Mengen von harzartigen Körpern enthält.

Am vorteilhaftesten erschien es, während der Dauer der Einwirkung mit Eis zu kühlen, und zwar wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

In einen mit Kühlrohr versehenen und von der Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Kolben bringt man 200 gr alkohol- und wasserfreien Aether, trägt nun 27 gr Natrium in so dünn als möglich geschnittenen Scheiben ein und kühlt auf 0^0. Dann lässt man mittelst Tropftrichter 100 gr Chloressigäther successive anfangs in kleineren, später in grösseren Portionen zufliessen, so dass der Inhalt des Tropftrichters nach circa $1\ ^1/_2$ Tagen aufgebraucht ist. Um ein möglichst reines Produkt zu erzielen, ist es nötig, auch während der Nacht die Eiskühlung fortdauern zu lassen. 2 Tage nach Beginn der Einwirkung ist der grösste Teil des Natriums verschwunden, die die Reaktion begleitende Wasserstoffentwicklung hört fast vollständig auf, und es hat sich ein hellgelbes, sich rasch absetzendes Pulver gebildet, während die ätherische Lösung dunkelrot gefärbt ist. Um den Natriumüberschuss zu

entfernen, giesst man den Kolbeninhalt auf ein weitmaschiges, vertieftes Drahtnetz und spült die zurückbleibenden Metallstücke mit etwas Aether nach. Die Flüssigkeit nebst dem darin suspendierten Niederschlag bringt man in einen Cylinder, giebt Wasser und verdünnte Salzsäure zu, wobei das gelbe Pulver sofort verschwindet und auch die Farbe des Aethers viel heller wird. Die ätherische Lösung hebt man ab, destilliert den grössten Teil des Aethers weg uud entwässert mit Chlorcalcium. Der letzte Rest von Aether wird durch Erwärmen im Wasserbad und unter vermindertem Druck entfernt.

Unterwirft man das Oel der Destillation im Paraffinbad, so gehen bis 140° nur geringe Mengen eines farblosen Destillates über, welches vorzugsweise aus Alkohol besteht. Steigert man die Temperatur, so findet mit einem Male ein Aufschäumen unter Entweichen von Chlorwasserstoff statt, während grössere Mengen von Alkohol überdestillieren. Die zurückbleibende braune syrupförmige Masse wurde nun höher erhitzt, wobei nur spärliche Mengen von Destillat erhalten wurden. Bei 180° fand ein erneutes Aufkochen statt, Salzsäure entwich in grösserer Menge und es blieb ein coaksähnlicher Rückstand.

Es blieb nun noch die Destillation im luftverdünnten Raume übrig. Das Oel wurde in Portionen von 100 g bei 40—60 mm Druck unter Benützung des L. Meyer'schen Apparates der Destillation unterworfen. Bei 40° begannen einige Tropfen Aethylalkohol überzugehen, zwischen 90 und 100° gingen grössere Mengen einer farblosen Flüssigkeit über. Der grösste Teil siedete zwischen 140 und 160°. Wenn das Thermometer des Paraffinbades 180° zeigt, ist es rathsam, die Destillation zu unterbrechen, weil sonst eine Zersetzung des harzigen Rückstandes unter Salzsäureentwicklung eintritt.

Oel Nr. I von 90—100° übergehend, wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, um die aufgelöste Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Wässerige Lösungen von kohlensaurem Kalium

oder Natrium durften nicht angewandt werden, weil sofort eine vollständige Zersetzung eintrat. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium konnte es in 2 Partien gesondert werden: a) in eine von 76—80° übergehende, welche aus Alkohol bestand, und b) in eine solche, die von 150—154° überging, und welche auch nach mehrmaliger Fraktionierung keinen konstanten Siedepunkt besass. Aus den Analysen war zu ersehen, dass die Substanz nicht einheitlich war, und dass darin mindestens 2 Körper vorhanden sind, die sich durch Fraktionieren nicht trennen lassen. Die im luftverdünnten Raum von 140—160° überdestillierende Partie wurde nun fraktioniert, und dabei ging die Hauptmenge unter 45 mm Druck bei 157° über. Diesen konstant übergehenden Anteil liess ich wegen etwas darin enthaltener Salzsäure einige Tage im Auspumpexsiccator über Kalk stehen und destillierte hierauf wieder. Unter Zurückbleiben einer geringen Menge Harz ging fast alles bei dem angegebenen Siedepunkt über. Bei näherer Untersuchung erwies sich diese Verbindung als:

Oxäthylmonochloracetessigester.

Dieser Ester stellt eine schwach gelb gefärbte, klare, in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit dar, welche unter 45 mm bei 157°, unter 55 mm bei 162° siedet. Unter gewöhnlichem Druck lässt sich der Ester nicht destillieren. Er löst sich in verdünnter Natronlauge und Sodalösung mit dunkelbrauner Farbe auf, scheidet sich jedoch bei sofortigem Zusatz von Salzsäure zum Teil wieder ab, ein anderer Teil ist verharzt.

Die Analysen ergaben die Formel:

$$C_8H_{13}ClO_4$$

I. 0,2270 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3844 gr CO_2 und 0,1313 gr Wasser.

II. 0,2444 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4099 gr CO_2 und 0,1403 gr Wasser.

III. 0,2916 gr Substanz lieferten (mit Kalk ausgeführt) 0,1890 gr AgCl und 0,0063 gr Ag.

Berechnet für $C_8H_{13}ClO_4$		Gefunden I.	II.	III.
C	46,14	46,18	45,74	—
H	6,23	6,34	6,38	—
Cl	17,02	—	—	16,74

Natriumverbindung.

7,5 gr Ester wurden mit dem fünffachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt und eine geringe Menge Natrium eingetragen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. (Es hat das den Zweck, die im Destillat sich in geringer Menge vorfindende Chlorwasserstoffsäure als Chlornatrium zu entfernen.) Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde durch ein trockenes Filter in einen mit Steigrohr versehenen Kolben filtriert und unter Abkühlung 1 gr Natrium in nicht zu dünnen Scheiben eingetragen. Man lässt die Einwirkung unter Umschütteln vor sich gehen, wodurch sich die Natriumverbindung als weisses Pulver viel besser abscheidet. Das unveränderte Natrium wird entfernt, die Natriumverbindung abfiltriert und mit absolutem Aether ausgewaschen.

Nach längerem Verweilen im Vacuum stellt das Natriumsalz ein weisses, lockeres Pulver dar, welches mit verdünnten Säuren den ursprünglichen Ester abscheidet. In Wasser löst es sich mit gelber Farbe, wird hierbei aber zersetzt. An der Luft nimmt das trockene Salz eine schmierige Beschaffenheit an und es tritt ein Estergeruch auf.

0,2160 gr Natriumverbindung lieferten 0,0660 gr Na_2SO_4.

Berechnet auf $C_8H_{12}ClO_4Na$		Gefunden
Na	9,98	9,90

Erwärmt man die Natriumverbindung, so beginnt sie sich bei 100° gelb zu färben. Die Färbung nimmt zu, bis bei 107° eine Zersetzung stattfindet, die, an einem Punkte begonnen, rasch durch die ganze Masse fortschreitet. Hierbei wurden nur spärliche Mengen eines braun gefärbten Destillates erhalten.

Kupferverbindung.

Diese wurde beim Schütteln des Esters mit essigsaurem Kupfer als grüner krystallinischer Niederschlag erhalten. Versuche, sie aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, scheiterten an der Unbeständigkeit der Verbindung, indem sich gleichzeitig ein gelbes, basisches Salz mit abschied.

Dem Kupfersalz kommt wohl jedenfalls die Zusammensetzung $(C_8H_{12}ClO_4)_2Cu$ zu.

Verhalten des Oxäthylmonochloracetessigesters gegen Wasser.

In kaltem Wasser ist der Ester schwerlöslich, beim Erwärmen mit Wasser verharzt er teilweise. Lässt man den Ester längere Zeit mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich gelbe Krystallnadeln in geringer Menge ab, welche anfangs beim Durchschütteln vom unveränderten Ester aufgenommen wurden. Die Krystallbildung ging sehr langsam von statten, und bei 1 gr Ester schied sich erst nach vier Wochen nichts mehr aus. Filtriert man nun ab und giebt zu dem Filtrat essigsaures Natrium, so bilden sich in ganz kurzer Zeit noch grosse Mengen von Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisieren den gleichen Schmelzpunkt zeigten wie die erst erhaltenen.

Die bei der Untersuchung dieses gelben Körpers, für welchen ich den Namen Ketacetsäureester vorschlage, gewonnenen Resultate sind weiter unten zusammengestellt.

Verhalten gegen Barytwasser.

Schüttelt man den Ester mit Barytwasser, so bildet sich sogleich ein hellgelber amorpher Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, wobei er sich bis auf geringe Mengen Harzes mit gelber Farbe löste. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure oder noch besser mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion, so scheidet sich ein Oel ab, welches unter Bildung von Krystallnädelchen fest wird. Die Menge der hierbei erhaltenen Krystalle, welche sich als mit den oben angeführten identisch erwiesen, war im Verhältnis zum angewendeten Ester sehr gering.

Verhalten gegen verdünnte Salzsäure.

Es wurden je 1,5 gr Ester mit 30 gr Wasser und 6 gr bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, wobei unter Kohlensäureentwicklung eine Zersetzung stattfand. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. Wenn keine Oeltropfen mehr sichtbar sind, (meist nach circa einstündigem Kochen), wird mit Wasser verdünnt und destilliert, bis $^1/_3$ übergegangen ist. Dieses wird nochmals destilliert und wieder $^1/_3$ aufgefangen. Dem Destillat konnte mit Aether ein dickes gelbes Oel entzogen werden. Nachdem der Alkohol und das Wasser durch Schütteln mit Chlorcalcium entfernt waren, ging fast die ganze Menge bei 180° über. Das Destillat, welches einen äusserst heftigen, zum Niesen reizenden Geruch besass, erstarrte beim Abkühlen. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, schwerer in Ligroïn. Man erhält den Körper in mehreren Centimeter langen farblosen Nadeln, wenn man eine warme Lösung desselben in Ligroïn erkalten lässt. Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 41°, und eine Chlorbestimmung ergab, dass

symmetrisches Dichloraceton vorliegt. Der Körper wurde mit aus Dichlorhydrin dargestelltem Dichloraceton verglichen und stimmte mit diesem in allen Eigenschaften überein.

Markownikoff[1] giebt als Krystallisationsmittel Aether an, jedoch ist hiezu Ligroïn viel besser geeignet, weil das Dichloraceton in ersterem zu leicht löslich ist.

0,2700 gr Substanz gaben (mit Kalk ausgeführt) 0,6058 gr AgCl und 0,0038 gr Ag.

	Berechnet für $C_3H_4Cl_2O$	Gefunden
Cl	55,90	55,96

Wie im folgenden gezeigt wird, bildet sich bei der Verseifung des Oxäthylacetessigesters, welcher aus dem Oxäthylmonochloracetessigester durch Austausch des Cl gegen H erhalten wird, mit verdünnter Salzsäure Acetoläthyläther. Man sollte demnach bei der gleichen Zersetzung des gechlorten Esters die Entstehung eines gechlorten Acetoläthers erwarten, in Wirklichkeit bildet sich aber Dichloraceton. Das erscheint im ersten Moment etwas befremdend. Man muss jedoch berücksichtigen, dass die Verseifung des gechlorten Esters viel längere Zeit in Anspruch nimmt als die des Oxäthilacetessigesters. Während 1,5 gr des ersteren Esters erst nach einstündigem Kochen zersetzt waren, konnten 20 gr Oxäthylacetessigester in der halben Zeit zerlegt werden. Es ist deshalb leicht möglich, dass infolge der langen Einwirkung der Salzsäure die Oxäthylgruppe abgespalten und durch Chlor ersetzt wurde. Man kann den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_{13}ClO_4 + H_2O + HCl = C_3H_4Cl_2O + 2\,C_2H_6O + CO_2$$

[1] Ann. chem. pharm. 208, 355.

Da bei den meisten Versuchen, welche mit dem gechlorten Ester angestellt wurden, der Chlorgehalt zu sekundären Reaktionen Veranlassung gab, so wurde versucht, das Chlor gegen Wasserstoff auszutauschen. Das gelang durch Behandlung mit Zink und Eisessig.

Verhalten des Oxäthylmonochloracetessigesters zu Zink und Eisessig.

Je 20 g des gechlorten Esters wurden mit der fünffachen Menge Eisessig in einem Kolben verdünnt und dann von Zeit zu Zeit geringe Mengen Zinkstaub unter Umschütteln eingetragen. Da hierbei eine ziemliche Erwärmung eintritt, so kühlt man am besten mit Eiswasser. Die ersten Portionen Zinkstaub lösen sich fast vollständig und ohne jegliche Wasserstoffentwicklung auf. Prüft man ein paar Tropfen der abfiltrierten Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silbernitrat, so entsteht ein dicker Niederschlag von Chlorsilber. (Versuche mit dem gechlorten Ester haben ergeben, dass er durch konzentrierte Essigsäure in der Kälte und beim Erwärmen auf 60—70° nicht verändert wird.) Nach zwei- bis dreistündiger Einwirkung filtriert man vom unzersetzten Zinkstaub und den ausgeschiedenen Krystallen von essigsaurem Zink ab (am besten durch Glaswolle), wäscht den Rückstand mit etwas Eisessig aus und neutralisiert nach dem Verdünnen mit dem $1\,^1/_2$fachen Volumen Wasser mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Kalium, wobei sich Oeltropfen abscheiden. Hierauf wird die Flüssigkeit mehrmals mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestillieren des Aethers bleibende Rückstand mit Chlorcalcium entwässert und fraktioniert. Man erhält dann bei 14 mm Druck eine geringere Partie von 50—90° übergehend und eine grössere von 100—120°. Diese letztere wurde nun mehrmals fraktioniert, doch kein konstanter Siedepunkt erhalten, Die Hauptmenge destillierte von 113—116°, welche Fraktion auch zur Analyse

verwendet wurde. Eine Chlorbestimmung ergab noch 3,5 % Cl. Die gefundenen Werte liegen zwischen den Zahlen des chlorfreien und des chlorhaltigen Esters.

I. 0,2588 gr Substanz lieferten 0,4959 gr CO_2 und 0,1769 gr H_2O.
II. 0,2048 gr » » 0,3912 » » 0,1386 »
III. 0,2178 gr » » 0,4225 » » 0,1519 »
IV. 0,2559 gr » » 0,0224 gr AgCl und 0,0030 gr Ag.

Berechnet auf $C_8H_{14}O_4$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	55,17	52,25	52,05	52,92	—
H	8,05	7,58	7,52	7,75	—
Cl	—	—	—	—	3,51

Berechnet auf $C_8H_{13}ClO_4$

C	46,14
H	6,23
Cl	17,02

Der von 110—120° bei 14 mm destillierende Anteil wurde nun nochmals in der gleichen Weise wie oben mit Zink und Eisessig behandelt, wobei wieder Chlor herausgenommen wurde. Nach dem Abscheiden, Ausschütteln und Trocknen wurde der Ester destilliert, wobei der Siedepunkt auf 110° bei 14 mm herabgedrückt wurde. Der Ester erwies sich aber noch immer chlorhaltig.

0,3947 gr Substanz lieferten 0,7769 gr CO_2 und 0,2761 gr H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{14}O_4$		Gefunden
C	55,17	53,68
H	8,05	7,77

Bei nochmaliger Behandlung mit Zink und Essigsäure ging kein Chlor mehr heraus.

Da der Ester sehr leicht Metallverbindungen giebt, welche viel beständiger sind als die des chlorhaltigen Esters, so wurde eine Reinigung durch Metallsalze ausgeführt, von denen sich das Kupfersalz am besten eignet. Der Ester wurde mit einer konzentrierten Lösung von essigsaurem Kupfer geschüttelt, wobei

sich ein hellgrüner, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag bildete, der abfiltriert, mit kaltem Wasser gut gewaschen und mit warmem gewöhnlichem Alkohol behandelt wurde, worin sich fast alles löste. Man erwärmt nun noch eine halbe Stunde auf 80°, wobei sich ein gelbes basisches Salz abscheidet, welches vorzugsweise aus den Zersetzungsprodukten der Kupferverbindung des chlorhaltigen Esters besteht und filtriert alsdann heiss. Das aus dem Filtrat beim Erkalten sich abscheidende Kupfersalz wird abfitriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nochmals aus warmem absoluten Alkohol umkrystallisiert, wodurch man es vollkommen rein erhält. Die Kupferverbindung wird mit Wasser und Aether übergossen und unter Durchschütteln so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis der anfangs grün gefärbte Aether farblos geworden ist.

Man schüttelt drei bis viermal mit Aether aus und destilliert nach dessen Entfernung und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck, wobei fast alles konstant übergeht. Der so gewonnene Körper ist:

Oxäthylacetessigester.

Dieser Ester stellt eine wasserhelle, schwach angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche unter 14 mm Druck bei 105°, unter 15 mm bei 106° siedet und sich dabei spurweise zersetzt. Erheblich grösser ist die Zersetzung, wenn man den Ester unter gewöhnlichem Druck destilliert, er siedet dann etwas über 200°. In Wasser ist er in ziemlicher Menge löslich, noch leichter in salzsäurehaltigem Wasser.

I. 0,2520 gr Substanz lieferten 0,5037 gr CO_2 und 0,1819 gr H_2O.
II. 0,2518 gr » » 0,5028 gr » 0,1828 gr »

Berechnet auf $C_8H_{14}O_4$		Gefunden I.	II.
C	55,18	54,51	54,49
H	8,04	8,02	8,07

Natriumsalz.

Natrium löst sich in dem mit Ather verdünnten Ester leicht unter Wasserstoffentwicklung auf. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt die Natriumverbindung als farblose, gummiartige Masse zurück.

Kupfersalz.

Das durch Schütteln des Oxäthylacetessigesters mit essigsaurem Kupfer als hellgrüner Niederschlag ausfallende Kupfersalz bildet aus Alkohol umkrystallisiert lange grüne Nadeln. In Wasser löst es sich nicht. Das reine Salz schmilzt bei 143° corr. zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu grünen Nadeln erstarrt. Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet es den Ester wieder ab.

I. 0,2497 gr Substanz gaben 0,4232 gr CO_2 0,1417 gr H_2O und 0,0488 gr CuO.

II. 0,2515 gr Substanz gaben 0,4298 gr CO_2 und 0,1389 gr H_2O.

	Berechnet auf $(C_8H_{13}O_4)_2Cu$	Gefunden I.	II.
C	46,88	46,33	46,61
H	6,35	6,31	6,15
Cu	15,49	15,56	—

Aluminiumsalz.

Dieses entsteht, wenn man den Ester zu einer frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Aluminium giebt und von Zeit zu Zeit die freiwerdende Essigsäure mit Sodalösung neutralisiert. Der Krystallbrei wird abfiltriert, in kaltem Alkohol gelöst und zu der farblosen Flüssigkeit so lange Wasser gegeben, bis eben eine Trübung eintritt. Diese Lösung lässt man in offenen Gefässen stehen, wobei der Alkohol verdunstet und die Aluminiumverbindung sich in kleinen weissen Nadeln ab-

scheidet. Das Aluminiumsalz ist in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn sehr leicht löslich und kann durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels in verfilzten Nadeln erhalten werden.

Verhalten des Oxäthylacetessigesters gegen verdünnte Salzsäure.

Der Ester erleidet beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler eine sehr glatte Zersetzung. Die Oelschichte ist bei Anwendung von 20 g Ester schon nach halbstündigem Kochen verschwunden, gleichzeitig entweicht CO_2 in einem konstanten Strom, und man kann diesen als Indicator für die Beendigung der Reaktion benützen. Destilliert man den Kolbeninhalt, nachdem man noch etwas Wasser hinzugesetzt hat, so erhält man ein Destillat, aus welchem sich mit kohlensaurem Kalium eine Oelschichte abscheiden lässt. Diese wird abgehoben, mit kohlensaurem Kalium entwässert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Man erhält dann zwei Destillate, eines von 78—80° übergehend, welches gewöhnlicher Alkohol ist, und dann ein solches vom Siedepunkt 128°, welches der Analyse nach $C_5H_{10}O_2$[1] zusammengesetzt ist. Diese Verbindung ist:

Acetoläthyläther.

Der Acetoläthyläther ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und wird aus der wässerigen Lösung durch kohlen-

[1] Dieser Körper wurde anfangs für den mit dem Acetoläthyläther metameren Acetoisopropylalkohol gehalten. Um eine Grundlage für diese Annahme zu gewinnen, wurde eine Reihe von Reaktionen angestellt, aus welchen hervorging (namentlich aus dem Verhalten bei der Oxydation und Reduktion und dann gegen Essigsäureanhydrid), dass die Verbindung nicht Acetoisopropylalkohol, sondern Acetoläthyläther ist. Der Acetoläther wurde bereits von L. Henry (Compt. rend. 93, 422) durch Behandeln des Propargyläthers mit Quecksilberbromid und Wasser erhalten. Die Eigenschaften des durch Verseifung des Oxäthylacetessigesters mit verdünnter Salzsäure entstehenden Acetoläthers stimmen mit deu Henry'schen Angaben vollkommen überein.

saures Kalium abgeschieden. Er bildet eine farblose, leicht bewegliche, bei 128° siedende Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch. In Alkohol und Aether löst er sich leicht auf. Sein specifisches Gewicht wurde bei 21,7° zu 0,9204 gefunden.[1]

4,6976 cc Substanz wogen 4,3235 gr.
0,2483 gr Substanz lieferten 0,5328 gr CO_2 und 0,2223 gr H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$	Gefunden
C	58,82	58,53
H	9,80	9,94

Der Acetoläthyläther besitzt auch die das Acetol und seine Derivate charakterisierenden stark reducierenden Eigenschaften. Seine wässerige Lösung reduciert eine ammoniaka-

---

[1] Methoxyl- und Aethoxylverbindungen homologer Ketone sind von James (Ann. chem. pharm. 231, 235) und von Isbert (Ann. chem. pharm. 234, 195) aus den Chlorsubstitutionsprodukten des Methyl-, Aethyl- und Diäthylacetessigäthers dargestellt und kurz beschrieben worden. Es muss indess bemerkt werden, dass die Siedepunkte dieser Körper niedriger liegen als der von Henry und von mir beschriebenen Verbindung. Die Zusammenstellung:

$CH_3—CO—CH_2—OC_2H_5$ Siedepunkt 128°
$CH_3—CH_2—CO—CH_2—OC_2H_5$ » 100—105°
$CH_3—CH_2—CH_2—CO—CH_2—OC_2H_5$ » 112—115°

erweckt grosse Zweifel, ob die drei Körper wirklich analog konstituiert sind und in dem durch die Formeln ausgedrückten einfachen Verhältnis der Homologie stehen. Die Bemühungen von Wedel (Ann. chem. pharm. 219, 93) und Mewes (Ann. chem. pharm. 245, 66) aus Chlor- und Bromacetessigäther die einfacheren Verbindungen darzustellen, welche mit den von mir dargestellten hätten identisch sein müssen, sind ja leider erfolglos geblieben.

Die Formeln, die Isbert seinen Verbindungen gegeben hat, sind durch nichts bewiesen. Man könnte auch an deren Stelle und füglich mit dem gleichen Recht folgende Konstitution annehmen:

So konstituierte Verbindungen wären die Aethyläther von sekundären Ketonalkoholen.

lische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. Aus der Lösung von essigsaurem Kupfer scheidet es sogar schon in der Kälte und ohne Zusatz von Alkali nach einiger Zeit rotes Kupferoxydul ab.

Seine Bildung aus dem Oxäthylacetessigester erfolgt nach folgender Gleichung, und zwar ist die Ausbeute fast quantitativ.

$$C_8H_{14}O_4 + H_2O = C_5H_{10}O_2 + CO_2 + C_2H_6O.$$

Mit Alkalibisulfiten vereinigt sich der Acetoläther sehr leicht. Versetzt man diesen Körper mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, so tritt eine starke Erwärmung ein und der Geruch des Aethers verschwindet. Lässt man diese Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich kleine farblose Nadeln ab, welche ihrer grossen Löslichkeit halber nicht isoliert werden konnten. Mit Aether lässt sich aus der Lösung nichts extrahieren. Zersetzt man jedoch die Doppelverbindung mit kohlensaurem Natrium, so scheidet sich der Acetoläther wieder ab.

Der Acetoläthyläther verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Verhalten des Acetoläthyläthers gegen Phenylhydrazin.

12 gr salzsaures Phenylhydrazin wurden in der zehnfachen Menge Wassers gelöst und mit 18 gr essigsaurem Natrium versetzt. Giebt man zu dieser Lösung 6 gr Acetoläthyläther, so scheidet sich unter Erwärmung am Boden des Gefässes ein schwach gelb gefärbtes Oel ab, welches zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Phenylhydrazins mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und, da es sehr leicht an den Wänden adhäriert, in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren des Aethers und Trocknen mit einem Körnchen kohlensaurem Kalium wurde es der Destillation im luft-

verdünnten Raume unterworfen, wo es unter 16 mm Druck bei 165° unzersetzt und konstant überdestillierte. Die so erhaltene Verbindung ist das Phenazon:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N_2H-C_6H_5 \\ | \\ CH_2-OC_2H_5 \end{array}$$

Das Phenazon des Acetoläthyläthers stellt ein schwach gelbliches, in Wasser unlösliches, unter 16 mm bei 165° ohne Zersetzung siedendes Oel dar, welches sich bei Luftabschluss nicht verändert. An der Luft bräunt es sich. Es ist in Aether und Alkohol leicht löslich und wurde beim Abkühlen auf —17° nicht fest. Unter gewöhnlichem Druck siedet es unter starker Zersetzung bei 267°.

Die Verbrennungen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2505 gr Substanz lieferten 0,6305 gr CO_2 und 0,1833 gr H_2O.
II. 0,2470 gr Substanz lieferten 32,4 cc N bei 19° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}ON_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	68,75	68,65	—
H	8,33	8,13	—
N	14,58	—	14,88

Oxäthylmethylindol.

16 gr salzsaures Phenylhydrazin wurden in ca. 160 gr 60 % Alkohol gelöst, mit 24 gr essigsaurem Natrium versetzt und hierauf 8 gr Acetolätherphenazon zugegeben. Die klare Lösung wurde nun während 14 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 85—90° erwärmt und der sich beim Erkalten abscheidende gelbe Krystallbrei abfiltriert. Aus dem Filtrat liess sich durch Ausfällen mit Wasser noch eine beträchtliche Menge der neuen Verbindung gewinnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde diese in grossen farblosen Krystallen

vom Schmelzpunkt 143,5° erhalten. Die Zusammensetzung passt für eine Formel $C_{11}H_{13}NO$, mithin wäre dieser Körper durch Ammoniakabspaltung aus der Phenylhydrazinverbindung entstanden und müsste demnach ein Oxäthylmethylindol sein.

I. 0,1988 gr Substanz gaben 0,5468 gr CO_2 und 0,1360 gr H_2O.
II. 0,2298 gr Substanz gaben 0,6314 gr CO_2 und 0,1562 gr H_2O.
III. 0,2004 gr Substanz gaben 15,3 cc N bei 18,5° und 750 mm Druck.
IV. 0,2032 gr Substanz gaben 14,9 cc N bei 18,5° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	75,42	75,01	74,94	—	—
H	7,43	7,61	7,55	—	—
N	8,00	—	—	8,67	8,37

Ist dies der Fall, dann muss das Indol auch ohne Zusatz von Phenylhydrazin gebildet werden.

Ein Controlversuch, bei welchem die Phenylhydrazinverbindung nur mit einer wässerig alkoholischen Lösung von essigsaurem Natrium, etwas Kochsalz und einigen Tropfen Essigsäure während 10 Stunden auf 80—90° erwärmt wurde, lieferte dieselben Krystalle vom Schmelzpunkte 143,5°.

Das Oxäthylmethylindol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und kann daraus in grossen bei 143,5° schmelzenden Krystallen erhalten werden. Am schwerlöslichsten ist es in Ligroïn und kaltem Wasser. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in farblosen, langen Nadeln ab. Verdünnte Natronlauge verändertes nicht. Verdünnte Salzäure wirkt nur sehr langsam ein, ziemlich rasch löst es sich in konentrierter warmer Salzsäure unter Gelbfärbung. Aus dieser Lösung scheidet es sich bei Zusatz von Wasser wieder ab.

Da die Substanz in ringsum ausgebildeten Krystallen leicht zu erhalten war, so wurde eine krystallographische Untersuchung derselben vorgenommen.

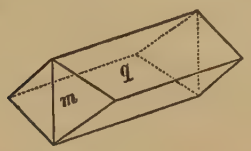
Herrn Dr. Link spreche für die mir dabei gegebenen Unterweisungen meinen besten Dank aus.

Krystallsystem: Rhombisch:

a : b : c = 0,5635 : 1 : 0,7445

Beobachtete Formen: m = ∞P (110),

q = $\breve{P}\infty$ (011), p = $\infty\breve{P}\,{}^4/_3$ (340) (s. Fig.)



Die Krystalle sind teils prismatisch nach (011), teils prismatisch nach (110), doch ist der letztere Fall seltener. An einem Krystall wurde statt des primären Prismas das Prisma $\infty\breve{P}\,{}^4/_3$ (340) mit gerundeten Flächen beobachtet. Die Krystalle sind bis zu 4 mm lang und 3 mm dick.

Es wurden folgende Winkel gemessen und berechnet:

		Gemessen	Berechnet
m : m	(110) : ($1\bar{1}0$)	*58° 48′	
q : q	(011) : ($0\bar{1}1$)	*73° 21′	
m : q	(110) : (011)	72° 48′	72° 56′
p : p	(340) : ($3\bar{4}0$)	73° 24′	73° 56′

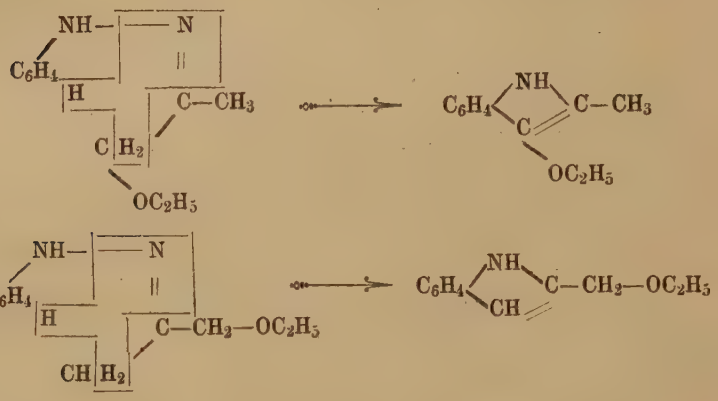
Die Flächen sind zum Teil stark gerundet und geben nicht immer gute Reflexe.

Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar nach $\breve{P}\infty$ (011), etwas weniger vollkommen nach ∞P (110).

Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (100). Auf den Domenflächen sieht man seitwärts an der stumpfen Kante je eine Axe austreten.

Platten für den Axenwinkel liessen sich teils wegen der Kleinheit der Krystalle, teils wegen deren leichter Spaltbarkeit nicht herstellen.

Dem Oxäthylmethylindol kommt, je nachdem die Ammoniakabspaltung erfolgt, eine von den beiden Konstitutionen zu:



Verhalten des Acetoläthyläthers bei der Oxydation.

Zu diesem Versuch wurde das Fittig'sche Oxydationsgemisch verwendet.

9 gr gepulvertes Kaliumbichromat wurden in 15 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit dem neunfachen Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erkalten des Gemisches 3 gr Acetoläther zugegeben und der Kolben lose verschlossen bei 0° drei Tage stehen gelassen. (Die Menge chromsaures Kalium ist so gewählt, dass auf ein Molekül des Aethers ein Atom Sauerstoff kommt.) Nach mehreren Stunden färbte sich die anfangs rotgelbe Lösnng braun, nach eintägigem Stehen begann die Ausscheidung von Chromalaunkrystallen, welche nach drei Tagen vollendet war. Es wurde nun nach Zusatz von mehr Wasser abdestilliert, alsdann das Destillat mit kohlensaurem Calcium neutralisiert und nochmals destilliert, wobei die ersten 20 cc des Destillates aufgefangen wurden. Aus diesem wurde mit kohlensaurem Kalium eine Oelschichte abgeschieden, welche

$^3/_5$ der angewandten Substanzmenge entsprach und welche sich bei der Untersuchung als unveränderter Acetoläthyläther erwies. Der Destillationsrückstand, welcher die bei der Oxydation gebildeten Säuren in Form der Calciumsalze enthielt, wurde vom überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltriert. Die konzentrierte Lösung gab mit salpetersaurem Silber einen dicken weissen Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Beim Behandeln mit heissem Wasser trat eine Schwärzung ein; es wurde heiss filtriert. Der Rückstand bestand aus metallischem Silber, welches wahrscheinlich durch Zersetzung von ameisensaurem Silber entstanden war. Aus dem Filtrat schieden sich farblose Blätter ab, die zum Zwecke der Analyse filtriert und getrocknet wurden. Die Silberbestimmung ergab, dass essigsaures Silber vorlag.

0,3009 gr Silbersalz lieferten 0,1945 gr Silber.

	Berechnet auf $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag	64,66	64,64

Bei der Oxydation sind demnach entstanden: 1. der Hauptmenge nach Essigsäure und dann 2. in geringerer Menge Ameisensäure und Kohlensäure. Sie verläuft wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3—CO—CH_2—OC_2H_5 + 4O = 2\ CH_3COOH + HCOOH$$
$$HCOOH + O = CO_2 + H_2O$$

Breuer und Zincke[1] erhielten durch Oxydation des Acetolessigäthers $CH_3—CO—CH_2—OCOCH_3$ mit Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung Gährungsmilchsäure.

---

[1] Ber. 13, 635.

Essigsäureanhydrid wirkt auf den Acetoläthyläther beim mehrstündigen Erhitzen auf 155° nicht ein; sonderbar ist das Verhalten zu Benzoylchlorid.

Verhalten des Acetoläthyläthers gegen Benzoylchlorid.

3 gr des Aethers wurden mit 4,3 gr Benzoylchlorid am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei nur eine sehr träge Salzsäureentwicklung stattfand. Dieselbe war nach siebenstündigem Erhitzen noch nicht zu Ende. Da sich das Reaktionsprodukt jedoch immer dunkler färbte, so wurde der Versuch unterbrochen und der Rückstand zur Entfernung der Salzsäure und des überschüssigen Benzoylchlorids längere Zeit mit einer Sodalösung geschüttelt. Das am Boden des Gefässes befindliche Oel wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium fraktioniert. Bis 200° ging sehr wenig über. Die Hauptmenge destillierte von 200—260°, wobei das gegen Ende der Destillation Uebergehende im Kühlrohr erstarrte. Das dickflüssige mit Krystallen durchsetzte Destillat wurde mit Sodalösung geschüttelt, wodurch die Krystalle verschwanden. Die alkalische Flüssigkeit wurde vom Oel getrennt. Beim Ansäuern derselben mit verdünnter Salzsäure entstand eine weisse Fällung, die abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen weissen, biegsamen Nadeln schmolzen bei 120° und zeigten alle sonstigen die Benzoësäure charakterisierenden Eigenschaften. Das mit Sodalösung gewaschene und getrocknete Oel lieferte bei jeder Destillation wieder neue Mengen von Benzoësäure. Zum Zwecke einer Analyse wurde das von 220—250° Uebergehende gesondert aufgefangen, mit kohlensaurem Natrium in der angegebenen Weise behandelt und hierauf zur Entfernung des Wassers mehrere Tage im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Zusammensetzung einer Benzoylverbindung ziemlich nahe kommen.

$$C_5H_{10}O_2 + C_6H_5COCl = C_5H_9(C_6H_5CO)O_2 + HCl$$

0,2790 gr Substanz lieferten 0,7034 gr CO_2 und 0,1826 gr H_2O

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden
C	69,90	68,76
H	6,78	7,26

Da auch bei der Destillation im luftverdünnten Raume und schon beim längeren Stehen die Zersetzung unter Ausscheidung von Benzoësäure stattfand, so wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen. Benzoylchlorid wirkt demnach auf den Acetoläthyläther ein, jedoch unter Bildung einer sehr unbeständigen Verbindung.

Verhalten des Acetoläthyläthers bei der Reduktion.

12 gr Acetoläther wurden in Wasser gelöst, diese Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und nach und nach 700 gr zweiprocentiges Natriumamalgam (auf ein Molekül des Aethers zwei Moleküle H) eingetragen, wobei man das Gefäss am besten mit Eis kühlt. Ist die Lösung nur mehr schwach sauer, was man am Nachlassen der Wasserstoffentwicklung sieht, so lässt man wieder einige Tropfen Salzsäure zufliessen und sorgt dafür, dass die Lösung immer sauer reagiert. Bei der Reduktion tritt ein penetranter, an Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe erinnernder Geruch auf. Nach beendeter Einwirkung wird vom Quecksilber abgegossen und die Lösung destilliert. Aus dem Destillat lässt sich mit kohlensaurem Kalium eine hellgelbe, leicht bewegliche Oelschichte abscheiden. Diese wird abgehoben, mit kohlensaurem Kalium entwässert und fraktioniert, wobei sie sich in zwei Teile sondern lässt, in einen, welcher von 56—59° siedet, und in einen, der von 78—80° übergeht.

Die erste Fraction gibt beim Zusatz von Natriumbisulfit sofort und unter starker Erwärmung die das Aceton charakterisierende Doppelverbindung. Der zwischen 78 und 80° siedende Anteil, etwa 5 gr, wurde mit 1 gr rotem Phosphor und 10 gr Jod eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt und dann im Wasserbad abdestilliert. Das übergehende Oel wurde mit einem Tropfen Natronlauge entfärbt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fraktioniert. $^3/_4$ des Destillats gingen bei 72—74° über (Jodäthyl), während nur wenig bei 87—89° (Isopropyljodür) destillierte. Daraus folgt, dass bei der Reduktion von Acetoläthyläther im wesentlichen Aceton und Aethylalkohol und nahezu in gleicher Menge entstanden waren, während die geringen Mengen Isopropylalkohol einer sekundären Reaktion ihre Bildung verdankten.

Der Wasserstoff hat also die Verbindung nach der Gleichung:

$$CH_3—CO—CH_2—OC_2H_5 + 2\,H = CH_3—CO—CH_3 + C_2H_5OH$$

gespalten.

Dass die Aether bei gewöhnlicher Temperatur durch nascenten Wasserstoff gespalten werden, ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden; vielleicht wird ein derartiges Verhalten in diesem Falle durch die Acetylgruppe bedingt, möglicherweise zeigen auch noch andere Aether die gleiche Eigenschaft.

Theoretische Betrachtuug.

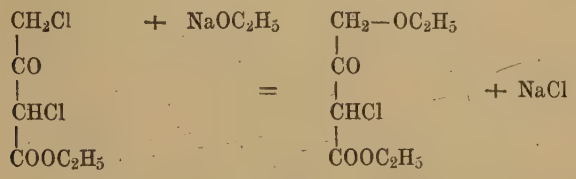
Bei der Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäure äthylester bildet sich, wie eingangs dieser Arbeit erwähnt, die Natriumverbindung des Oxäthylmonochloracetessigesters. Die Entstehung dieses Körpers verläuft ganz analog der des Acet-

essigesters, wenn wir uns die Reaktion in zwei Phasen zergliedert denken.

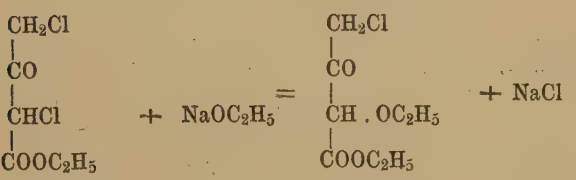
In der ersten Phase der Einwirkung vollzieht sich die Bildung von αγ-Dichloracetessigester.

$$2\ CH_2Cl{-}COOC_2H_5 + Na = NaOC_2H_5 + CH_2Cl{-}CO{-}CHCl{-}COOC_2H_5$$

Nun wirkt das gleichzeitig gebildete Natriumäthylat auf den Dichloracetessigester in der Weise ein, dass Natriumchlorid und die Oxäthylverbindung entsteht. Hierbei kann die Oxäthylgruppe an das α- oder γ-Kohlenstoffatom treten.



oder



Ebenso sind für den durch Behandlung des Oxäthylmonochloracetessigesters mit Zink und Eisessig entstehenden Oxäthylacetessigester zwei Konstitutionen möglich:

Ketacetsäureester.

Dieser Körper bildet sich, wie bereits erwähnt, durch längeres Stehenlassen des Oxäthylmonochloracetessigesters mit Wasser. Man kann diese Umwandlung, welche bei Anwendung von reinem Wasser und bei der Verarbeitung grösserer Mengen Monate in Anspruch nimmt, durch Zusatz von essigsaurem Natrium beschleunigen. Wahrscheinlich hindert die bei der Reaktion auftretende Salzsäure die Weiterzersetzung des Esters, und die Wirkung des essigsauren Natriums beruht darauf, dass es die Salzsäure bindet. Nachdem die Umsetzung mit dem ganz reinen Ester studiert war, wurden, um grössere Mengen der neuen Verbindung darzustellen, anfänglich je 100 gr des direkt erhaltenen rohen Salzes mit verdünnter wässeriger Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschuss zersetzt und die Flüssigkeit mit dem darin enthaltenen Ester direkt mit noch 200 cc Wasser und 20 cc gesättigter Natriumacetatlösung versetzt und das Ganze unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen, bis kein Oel mehr sichtbar ist, wozu meist ein vierzehntägiges Stehen genügt. Nach dieser Zeit ist der Boden des Gefässes mit gelben Nadeln bedeckt, welche sich zu gerstenkornartigen Gebilden vereinigt haben. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und das ihnen noch anhaftende Oel durch öfteres Abpressen zwischen Filtrierpapier beseitigt. Man erhält auf diese Weise aus 250 gr Chloressigäther, resp. 250—270 gr daraus resultierenden Natriumverbindungen (Natriumsalz des Esters, Chlornatrium etc.), ca. 24 gr. Rohprodukt.

Später wurde das Verfahren etwas modifiziert, indem ich nicht von dem als Verdünnungsmittel benutzten Aether trennte, sondern nach der Entfernung des unangegriffenen metallischen

Natriums direkt verdünnte Salzsäure hinzusetzte, dann die ätherische Lösung abhob und den beim Abdestillieren des Aethers zurückbleibenden rohen Oxäthylmonochloracetessigester mit Wasser und essigsaurem Natrium zusammenbrachte und dann in der oben geschilderten Weise verfuhr. Die auf die eine oder andere Art gewonnenen Krystallkuchen werden in warmem Benzol gelöst, woraus sich der Ketacetsäureester in gelben dickeren Nadeln abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem, verdünntem Alkohol erhält man ihn dann in Form von strohgelben, feinen Nadeln, welche bei 140,5° schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I.	0,2437	gr	Substanz	lieferten	0,4723	gr	CO_2 und	0,1136 gr H_2O.
II.	0,2446	»	»		0,4770	»	»	0,1165 »
III.	0,2478	»	»		0,4845	»	»	0,1140 »
IV.	0,2445	»	»		0,4770	»	»	0,1130 »

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_7$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	53,33	52,86	53,18	53,32	53,19
H	5,18	5,18	5,29	5,11	5,14

Dieser Körper ist aus dem Oxäthylmonochloracetessigester nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\ C_8H_{13}ClO_4 + H_2O = C_{12}H_{14}O_7 + 2\ HCl + 2\ C_2H_6O$$

Der Ketacetsäureester bildet gelbe, feine, zu konzentrischen Gruppen vereinigte Nadeln, welche bei 140,5° schmelzen. Er ist in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in absolutem Aether schwer und in Ligroïn am wenigsten löslich. Dieser Körper löst sich in kaltem Wasser nicht. Er ist dadurch charakterisiert, dass die kleinste Menge beim Erwärmen mit Wasser dieses intensiv blauviolett, bei längerem Kochen aber gelb färbt, während nur sehr wenig in Lösung geht. Davon scheidet sich der grösste Teil beim

Erkalten wieder unverändert aus, während geringe Mengen zersetzt sind und im Wasser gelöst bleiben. Der Ketacetsäureester löst sich in Ammoniak und Natronlauge leicht auf und wird daraus bei sofortigem Zusatz von verdünnten Säuren wieder ausgefällt. Die Lösung in Natronlauge ändert aber rasch ihre Farbe, sie wird rot, schliesslich braun und nach einiger Zeit scheidet verdünnte Salzsäure nur geringe Mengen eines harzigen Körpers ab, während die Hauptmenge in eine in Wasser lösliche Verbindung umgewandelt ist. Bemerkenswert ist, dass der Ketacetsäureester aus der Lösung in sehr verdünnter Natronlauge, wenn man von dieser einen Ueberschuss vermeidet, durch Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt wird. Andererseits löst er sich in Sodalösung ohne bemerkbare Kohlensäureentwicklung auf, allerdings nicht so rasch wie in Natronlauge. Er reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte zu schwarzem, metallischem Silber.

Der Ketacetsäureester besitzt in gewisser Hinsicht den Charakter einer zweibasischen Säure.

Natriumverbindung.

Giebt man in eine ätherische Lösung des Ketacetsäureesters einige Scheiben metallischen Natriums, so findet eine geringe Wasserstoffentwicklung statt, die aufhört, wenn sich das Metall mit einer grünen Rinde überzogen hat.

Es wurden nun 0,25 gr Natrium in circa 2,5 gr absolutem Alkohol gelöst mit circa 200 gr wasserfreiem Benzol verdünnt und dazu die Lösung von 1 gr Ketacetsäureester in Benzol gegeben. Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, welcher mit Benzol ausgewaschen und dann getrocknet wurde.

Das Natriumsalz stellt ein weisses Pulver dar, mit einem Stich ins Grüne. Es ist luftbeständig. In absolutem Alkohol

löst es sich mit dunkelgrüner Farbe. Die wässerige Lösung wird beim Zusatz von verdünnter Salzsäure fast farblos, trübt sich und scheidet nach einiger Zeit den Ketacetsäureester wieder ab. Eine Bildung des Natriumsalzes findet auch statt, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Esters Natriumäthylat in Alkohol gelöst giebt, man erhält dann eine intensiv grüne Lösung.

Versuche, durch Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Natriumsalzlösung Aethylderivate des Ketacetsäureesters darzustellen, waren erfolglos. Es hatte zwar eine Einwirkung stattgefunden, doch scheint das Natriumsalz bei 100° durch den Alkohol wieder unter Bildung von Natriumäthylat zersetzt worden zu sein, denn neben zurückgewonnenem Ketacetsäureester war in grosser Menge gewöhnlicher Aether entstanden.

0,2221 gr Substanz gaben 0,1050 gr Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Na_2O_7$		Gefunden
Na	14,65	15,30

Baryumverbindung.

Barytwasser wirkt in der Kälte auf in Wasser suspendiertem Ketacetsäureester nicht ein.

Chlorbaryum bewirkt in der Lösung des Ammoniumsalzes des Ketacetsäureesters einen gelben gallertartigen Niederschlag, welcher sich zur Analyse wenig eignet. Im pulverigen Zustand erhält man die Baryumverbindung, wenn man den Ester in warmen 75procentigen Alkohol auflöst und hiezu eine klare Lösung von Baryt giebt. Der sogleich ausfallende, amorphe Niederschlag wird durch Einstellen in warmes Wasser und kräftiges Umschütteln kompakter gemacht, alsdann in einer kohlensäurefreien Atmosphäre abfiltriert und nach dem Auswaschen mit ausgekochtem Wasser im Exsiccator getrocknet.

I. a) 0,1794 gr exsiccatortrockenes Baryumsalz verloren bei 100° 0,0073 gr Wasser. Beim Erhitzen auf 150° trat Zersetzung ein.

b) 0,1721 gr des bei 100° getrockneten Baryumsalzes gaben 0,1004 gr $BaSO_4$.

II. 0,1547 gr des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0907 gr $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{12}O_7Ba \cdot H_2O$		I.	II.
H_2O	4,25	4,06	—
für $C_{12}H_{12}O_7 \cdot Ba$			
Ba	33,83	34,29	34,24

Calciumverbindung.

Das Kalksalz wurde in der gleichen Weise wie das Baryumsalz hergestellt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1847 gr bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0806 gr $CaSO_4$.
II. 0,2601 » » » 0,1146 »

Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{12}O_7Ca$		I.	II.
Ca	12,99	12,83	12,96

Kupferverbindung.

Dieselbe wurde dargestellt durch Versetzen einer Lösung des Esters in verdünntem Alkohol mit einer wässrigen alkoholischen Lösung von essigsaurem Kupfer. Der in feinen gelben Nädelchen ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dabei wird die Farbe hellbraun. Das Kupfersalz ist sehr hygroskopisch und wurde deshalb zum Zwecke der Analyse in einem Wägeröhrchen abgewogen. Der Analyse nach, ist es eine Kupferoxydulverbindung, was auch gar nicht befremden kann, wirkt der Ester doch auf Silberlösung so leicht reducierend ein. Verdünnte Säuren zersetzen das Kupfersalz unter Abscheidung des ursprünglichen Esters.

0,2500 gr bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen 0,1007 gr CuO und gaben 0,0689 gr Wasser.
(Die C-bestimmung ist verunglückt.)

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_7Cu_2$		Gefunden
Cu	32,12	32,16
H	3,03	3,06

Aus den Untersuchungen über die Metallverbindungen geht hervor, dass im Ketacetsäureester zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind. Deshalb ist man jedoch noch nicht berechtigt, zwei freie Carboxylgruppen anzunehmen, da ja auch Wasserstoffatome, welche an einem zwischen zwei Carbonylgruppen befindlichen Kohlenstoffatom gebunden sind, durch Metalle vertreten werden können. Bei den Versuchen zur Ermittlung der Konstitution des Ketacetsäureesters kam es also zunächst darauf an festzustellen, ob eine Carbonsäure oder ein Ester vorliegt. Zu dem Ende wurde einerseits das Verhalten dieses Körpers gegen Alkalien und Säuren und andererseits gegen Alkohol und Chlorwasserstoff und bei der Destillation geprüft.

Verhalten gegen verd. Salzsäure beim Kochen.

1 gr Ketacetsäureester wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, hierzu konzentrierte Salzsäure gegeben und am Rückflusskühler gekocht. (Die Abscheidung des Esters aus dem Natriumsalz hat nur den Zweck, diesen in einem fein verteilten Zustand zu erhalten.) Nach circa einer halben Stunde resultiert eine dunkelbraune Lösung, welche noch 2 bis 3 Stunden gekocht wird. Der sich ausscheidende schwarze amorphe Körper wird nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert und gut ausgewaschen. Er ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig unlöslich, so dass ich denselben anfangs für Kohlenstoff hielt. Von diesem unterscheidet er sich

durch seine leichte Löslichkeit in Natronlauge. Aus der blauschwarzen, wie Tinte aussehenden Lösung wird er durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt. Die Bildung dieses eigenartigen Körpers aus dem Ketacetsäureester findet unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol statt, die beide nachgewiesen wurden.

Verhalten gegen conc. Salzsäure.

Lässt man den Ketacetsäureester mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure stehen, so bleibt derselbe lange Zeit unverändert. Erst nach mehreren Tagen begannen sich schwarze Flocken in geringer Menge abzuscheiden. Nun wurde mit Wasser verdünnt und filtriert. In Benzol löste sich alles bis auf die schwarze Substanz, welche beim Abfiltrieren als dünner Ueberzug am Filter haften blieb. Aus der Lösung in Benzol wurden die Krystalle des unveränderten Körpers erhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurde 1 gr feingepulverter Ketacetsäureester mit circa 5 cc bei 0° gesättigter Salzsäure bei 0° mehrere Tage stehen gelassen, wobei äusserlich keine Veränderung zu bemerken war. Es wurde nun unter Abkühlung verdünnt, abfiltriert und getrocknet. Die an unverändertem Ester zurückgewonnene Menge betrug 0,93 gr.

Verhalten gegen conc. Jodwasserstoffsäure.

1 gr Ketacetsäureester wurden mit concentrierter Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und etwas rotem Phosphor am Rückflusskühler gekocht. Auf der im Kühlrohr sich condensierenden Jodwasserstoffsäure sieht man nach kurzer Zeit Oeltröpfchen schwimmen. Das Kochen wurde nun unterbrochen und nach dem Verdünnen mit Wasser solange destil-

liert als noch Oeltropfen übergingen. Das sich am Boden des Gefässes ansammelnde Oel besass den charakteristischen Geruch des Jodäthyls. Zur Siedepunktsbestimmung reichte die Menge nicht aus.

Da die Abspaltung der Aethylgruppen durch Jodwasserstoffsäure so leicht erfolgte, so wurde eine Aethylbestimmung nach der von Zeisel angegebenen Methode[1] ausgeführt.

0,3000 gr Substanz gaben 0,5040 gr AgJ.

Berechnet in $C_{12}H_{14}O_7$		Gefunden
für 2 Aethyl	= 21,48	20,73

Daraus folgt, dass im Ketacetsäureester wenigstens zwei Oxäthylgruppen vorhanden sind.

Verhalten gegen verd. Natronlauge.

10 gr Ketacetsäureester wurden in Portionen von 2 gr mit Wasser übergossen und mit soviel Natronlauge versetzt, dass alles eben gelöst ist, und diese Lösung sich 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Die rotgefärbte Lösung braust beim Ansäuern mit Salzsäure stark auf, es tritt ein Umschlag der Färbung ein und es scheiden sich geringe Mengen eines durch Harz mehr oder weniger verunreinigten gelben Körpers ab. Von diesem wird getrennt, die Lösung mit Aether extrahiert und die nach der vollständigen Entfernung des Aethers zurückbleibende, gelbe, amorphe Masse mit Chloroform behandelt. Hat man anfänglich einen Ueberschuss an Natronlauge vermieden, so löst sich fast alles in Chloroform, andernfalls bleiben erhebliche Mengen eines harzigen in kaltem Chloroform unlöslichen Körpers zurück. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine hellgelbe,

[1] Monatshefte für Chemie 1885. VI. 989.

amorphe, in Wasser teilweise leicht-, teilweise schwerlösliche Masse. Zur Reinigung fällt man sie aus der Lösung in Chloroform mit Ligroin. Dabei scheidet sich der neue Körper zuerst ölförmig aus, wird aber nach Entfernung der Chloroform-Ligroinmischung fest. Zur Analyse wurden die zuerst ausfallenden Anteile, welche fast vollständig in Wasser mit gelber Farbe löslich waren, verwendet.

Die hiebei gewonnenen Zahlen, welche auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, da eine amorphe, nicht krystallisierbare Substanz vorlag, stimmen ungefähr mit einem vom Ketacetsäureester durch Austritt eines Alkoholrestes sich ableitenden Körper $C_{10}H_{10}O_7$ überein.

0,2120 gr exsiccatortrockene Substanz gaben:
0,3869 gr CO_2 und 0,0892 gr H_2O

	Berechnet für			Gefunden
	$C_9H_{12}O_6$	$C_{10}H_{10}O_7$	$C_7H_6O_5$	
C	50,00	49,59	49,41	49,77
H	5,55	4,13	3,53	4,67

Die wässerige Lösung giebt mit Baryt- und Kalkwasser gelbe Niederschläge, welche sich auch in verschlossenen Gefässen sehr rasch schwarz färben. In Salzsäure lösen sich diese Verbindungen mit gelber Farbe auf, fallen aber bei Zusatz von Baryt- oder Kalkwasser direkt sckwarz wieder aus. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine dunkelviolette Färbung.

Verhalten gegen Alkohol und Salzsäure.

Ketacetsäureester wurde mit absolutem Alkohol übergossen und bei 50 bis 60° trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung behandelt und mit Aether extrahiert. Der Aetherauszug hinter-

liess ein dickes Oel. Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Ausschütteln mit Aether ebenfalls eine ölförmige Substanz.

Da hiebei infolge des Erwärmens sekundäre Reaktionen nicht unmöglich waren, so wurde bei einem zweiten Versuche in die alkoholische Lösung Salzsäuregas anfangs unter Kühlung mit Eis eingeleitet und dann einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die gelbe Lösung schied beim Eingiessen in kaltes Wasser einen gelben Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren bei 140,5° schmolz. Auch die aus den Mutterlaugen davon durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 140°, waren also unveränderter Ketacetsäureester.

Verhalten bei der Destillation.

1 gr Ketacetsäureester wurde in einem Kugelrohr vorsichtig erhitzt. Die geschmolzene Substanz färbte sich bis 180° immer stärker, bis bei dieser Temperatur eine Gasentwicklung eintrat. Bei weiterem Erhitzen destilliert eine Flüssigkeit, welche teilweise im Kühlrohr erstarrte. Weitaus der grösste Teil blieb als Kohle im Destillationsgefässe zurück. Das Destillat, im Ganzen vielleicht 0,1 cc, bestand grösstenteils aus Alkohol und hinterliess nach dem Verdunsten desselben Spuren eines gelbgefärbten Körpers, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gerade zu einer Schmelzpunktsbestimmung ausreichten. Dieser lag bei 140,5°. Es war danach eine geringe Menge Ketacetsäureester unverändert überdestilliert.

Die bisherigen Versuche machen es wahrscheinlich, dass der Ketacetsäureester keine freien Carboxylgruppen enthält, und dass er eher ein Ester oder ein Säureanhydrid ist. Auch

die Fällbarkeit dieser Verbindung aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure lässt sich mit den letzteren Anschauungen viel besser in Einklang bringen.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

0,994 gr (1 Mol.) Ketacetsäureester wurden mit 0,795 gr (2 Mol.) reinem Phenylhydrazin versetzt, wobei unter starker Erwärmung, Rotfärbung und Auftreten eines Wasserbeschlags eine Vereinigung stattfand. Da die Einwirkung so keine vollständige sein konnte, wurde die Masse mit Aether übergossen und in einem gut verschlossenen Kolben unter Lichtabschluss drei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit resultiert eine hübsch rotgefärbte Lösung, aus welcher man den Aether abdestilliert. Die zurückbleibende rote durchscheinende Masse wird in Chloroform gelöst, von den geringen suspendierten Verunreinigungen abfiltriert und solange mit Ligroin versetzt bis die Flüssigkeit stark getrübt ist. Man lässt nun stehen bis sich dieselbe geklärt hat, indem sich rote Oeltropfen an den Gefässwandungen festsetzen. Zu der abgegossenen klaren Lösung giebt man unter Umschütteln solange Ligroin bis die Hauptmenge, welche sich als rotes Oel am Boden ansammelt, ausgefallen ist. Ich richtete es so ein, dass zuerst $^1/_7$ ausfiel dann $^4/_7$ als Hauptmenge, welche ich zur Analyse verwendete, so dass in der letzten Flüssigkeit noch etwa $^2/_7$ gelöst ist. Aus der Hauptmenge wurden die letzten Anteile von Chloroform durch Auspumpen weggenommen.

Die so gewonnene Phenylhydrazinverbindung stellt eine zinnober- bis bordeauxrote amorphe Masse vor, welche unter keinen Umständen zum Krystallisieren zu bringen war. Sie ist in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht löslich, in Ligroin und Wasser nicht löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gewonnen:

0,2460 gr Substanz gaben 0,5784 gr CO_2 und 0,1312 gr H_2O

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{24}H_{26}O_5N_4$	$C_{18}H_{20}O_6N_2$	
C	64,00	60,00	64,13
H	5,77	5,55	5,92

Dass zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül Ketacetsäurecester in Verbindung treten, ergiebt sich auch aus folgendem Versuch. 0,5 gr Ketacetsäureester (1 Mol.) wurden mit 0,2 gr (1 Mol.) Phenylhydrazin und wasserfreiem Aether übergossen und drei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren in der rotgefärbten Lösung noch eine Menge gelber Nadeln suspendiert, die abfiltriert, mit Aether ausgewaschen und getrocknet wurden. Es wurden auf diese Weise 0,21 gr das ist sehr nahezu die Hälfte des angewandten Esters unverändert zurückgewonnen. Bei Anwendung von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Ketacetsäureester tritt also nur die Hälfte des letzteren in Reaktion.

$$C_{12}H_{14}O_7 + 2\,C_6H_5NHNH_2 = 2\,H_2O + C_{12}H_{14}O_5(C_6H_5NHN)_2$$

Verhalten gegen Hydroxylamin.

Die alkoholische Lösung von einem Molekül Ketacetsäureester wurde mit einer wässrigen Lösung von zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, der vorher die berechnete Menge Soda zugesetzt war, vermischt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit violett und schliesslich braun. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol verdunstet, bis sich Oeltropfen auszuscheiden begannen. Nun wurde mit Aether extrahiert; nach dem Abdestillieren desselben blieb ein dickes Oel zurück, welches über Schwefelsäure fest wurde. Der so erhaltene Körper stellt eine gelbe amorphe Masse dar, die sich bequem pulvern lässt, in Aether, Alkohol, Chloroform leicht, in Ligroin und Benzol schwer löslich ist. Diese Verbindung krystallisiert zu erhalten gelang nicht.

Verhalten gegen schweflige Säure.

Aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin geht hervor, dass im Ketacetsäureester zwei CO-gruppen vorhanden sind. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass dieser Körper ein Chinonabkömmling sein könnte. Um darüber Aufschluss zu bekommen, brachte ich den Ester mit schweflige Säure zusammen; es fand aber keine Einwirkung statt. Da möglicherweise die Dicke der Krystalle daran schuld sein konnte, so wollte ich den Körper in möglichst feiner Verteilung der Wirkung der schwefligen Säure aussetzen. Zu dem Zwecke löste ich den Ketacetsäureester in sehr verdünnter Natronlauge und leitete sofort schweflige Säure bis zur Sättigung ein, wobei die Lösung klar blieb. Nach eintägigem Stehen wurde durch Einleiten von Kohlensäure unter Einstellen in warmes Wasser der grösste Teil der freien schwefligen Säure ausgetrieben. Aus der farblosen Flüssigkeit lässt sich mit Aether nichts extrahieren, auch nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in der Kälte nicht. Beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit schied sich nach und nach der Ketacetsäureester wieder in langen dünnen gelben Nadeln ab.

Offenbar ist beim Einleiten der schwefligen Säure die Natriumverbindung des Ketacetsäureesters unter Bildung von Natriumbisulfit zersetzt worden, welches sich im Entstehungsmoment mit dem frei gewordenen Ester zu einer Doppelverbindung vereinigt hat.

Verhalten gegen Brom.

Da ich ursprünglich an einen Zusammenhang des Ketacetsäureesters mit dem Succinylobernsteinsäureäther glaubte und dieser nach den Untersuchungen Herrmann's[1] durch Brom

[1] Ann. chem. pharm. 211, 327.

ausserordentlich leicht in Chinonhydrodicarbonsäureester übergeht, so prüfte ich den Ketacetsäureester auf ein gleiches Verhalten. Dabei erhielt ich jedoch nicht die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung sondern ein Monobromsubstitutionsprodukt.

4 gr Ester wurden in Schwefelkohlenstoff suspendiert und hiezu 1,2 gr Brom mit Schwefelkohlenstoff verdünnt zutropfen lassen. Die Nadeln verschwanden und es schied sich ein fast weisses körniges Pulver aus. Man giesst nun den Bromwasserstoffhaltigen Schwefelkohlenstoff ab, dekantiert einige Male mit Schwefelkohlenstoff und trocknet das Produkt. Aus Chloroform umkrystallisiert oder aus der Lösung in Chloroform mit Ligroïn gefällt, wobei Erwärmen zu vermeiden ist, erhält man die Verbindung in durchsichtigen, prismatisch ausgebildeten, farblosen bis rosa gefärbten Krystallen, welche unter Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen (125—130°) schmelzen. In verschlossenen Gefässen bleiben sie unverändert, beim Liegen an feuchter Luft nehmen sie schmierige Beschaffenheit an. Die Krystalle sind in Chloroform und Aether leicht, in kaltem Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich. In absolutem Alkohol lösen sie sich klar und leicht auf, doch schon nach kurzer Zeit beginnt sich die Lösung zu trüben und es scheiden sich feine weisse Nadeln ab, die sich als halogenfrei erwiesen und bei 200° unter Zersetzung schmolzen.

I. 0,2586 gr Substanz mit Natriumamalgam behandelt gaben 0,1401 gr AgBr.

II. 0,2645 gr Substanz gaben 0,3966 gr CO_2 und 0,0903 gr H_2O

	Berechnet für $C_{12}H_{13}BrO_7$	Gefunden I.	II.
C	41,26	40,89	—
H	3,72	3,79	—
Br	22,92	—	23,05

Der Körper ist danach Monobromketacetsäureester.

Verhalten gegen Anilin.

Zunächst war das Verhalten des Ketacetsäureesters gegen Ammoniak untersucht worden, und zwar in der Absicht, Aufschluss über die Bindung der zwei Aethylgruppen zu erhalten. Da aber das Ammoniak nicht so einfach einwirkt, indem zuerst gallertartige Ammoniumverbindungen entstehen, die beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak wieder in Lösung gehen, so wurde an dessen Stelle Anilin genommen. Anilin wirkt allem Anscheine nach schon in der Kälte auf den Ester ein, doch verläuft die Reaktion langsam, man kann sie durch Erwärmen beschleunigen.

1 Mol. (2,5 gr) Ketacetsäureester wurden mit 2 Mol. (1,8 gr) Anilin in einem Kolben im Wasserbade erhitzt, wobei eine sichtbare Wasserabspaltung stattfand. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Krystallkuchen, welcher in absolutem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Abkühlen goldgelbe, biegsame, zu Gruppen concentrisch vereinigte Nadeln ab. Nochmals umkrystallisiert schmolzen dieselben bei 137—138°. Sie sind in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser lösen sie sich gar nicht. Verdünnte Natronlauge löst sie erst nach längerem Stehen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2451 gr Substanz lieferten 0,5611 gr CO_2 und 0,1209 gr H_2O
II. 0,2284 gr Substanz lieferten 9,5 cc N bei 14° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_6N$	Gefunden I.	II.
C	62,60	62,44	—
H	5,50	5,48	—
N	4,06	—	4,77

Die Bildung verläuft also gemäss der Gleichung:

$$C_{12}H_{14}O_7 + C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{19}O_6N + H_2O.$$

Auffallend ist, dass nur ein Molekül Anilin in Reaction tritt, da doch das Verhalten gegen Phenylhydrazin auf die Anwesenheit von zwei CO-Gruppen hindeutet.

Es wurde deshalb bei einem zweiten Versuch 1 gr Ketacetsäureester mit 1 gr Anilin acht Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Aus dem schwarzen harzartigen Röhreninhalt war auf keine Weise eine krystallisierte Substanz zu erhalten.

Auch ein Versuch durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Anilinverbindung mit Ammoniak nochmals eine Imidgruppe einzuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, weil das Anilin durch das Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise freigemacht wurde.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Chloracetyl.

Ketacetsäureester wurde mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren zehn Stunden auf 120° erwärmt. Die hiebei resultierende dunkelrote Lösung wird mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, bis sich die ausscheidenden Massen zu einer Kugel zusammengeballt haben. Man giesst die Essigsäurelösung ab, knetet die wachsartige Masse mit Wasser mehreremale durch und behandelt mit kaltem 60 procentigem Alkohol. Der sich ausscheidende krystallinische Körper bildet aus absolutem Alkohol umkrystallisiert gelbe Prismen, die bei 107° schmelzen. Der Körper ist in Aether, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure in der Wärme leicht löslich. In kaltem Wasser ist er nicht löslich. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit gelber Farbe leicht auf. Aus dieser Lösung wird durch verdünnte Salzsäure ein gelber, krystallinischer Körper niedergeschlagen, welcher sich nach dem Umkrystallisieren als Ketacetsäureester erwies. Die

Acetylverbindung wird demnach durch Alkalien in ihre Componenten Ketacetsäureester und Essigsäure gespalten.

0,2453 gr Substanz lieferten 0,4821 gr CO_2 und 0,1123 gr H_2O

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_7$	$C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_2O_7$	
C	53,84	54,24	53,60
H	5,12	5,08	5,09

Die Elementaranalyse passt wohl am besten für eine Monoacetylverbindung, doch ist es bei der schweren Verbrennbarkeit der Substanz nicht unwahrscheinlich, dass die Kohlenstoffmenge etwas zu niedrig gefunden wurde, und dass vielleicht die Diacetylverbindung vorliegt. Wie aus obigen Zahlen ersichtlich, ist die Differenz zwischen Mono- und Diacetylverbindung sowohl im Kohlenstoff- als auch im Wasserstoffgehalt eine so geringe, dass sie noch im Bereiche der Fehlergrenzen liegt. Es war daher notwendig, eine Acetylbestimmung auszuführen. Zu dem Ende wurde eine abgewogene Menge Substanz mit Wasser übergossen und tropfenweise Natronlauge zugegeben, worin sich die Acetylverbindung unter Rotationserscheinung vollständig löste. Die alkalische Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zehn Stunden stehen gelassen, von dem ausgeschiedenen Ketacetsäureester abfiltriert und nach dem Auswaschen desselben mit kaltem Wasser solange mit Wasserdämpfen destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte.

Das Destillat wurde, nachdem es sich bei näherer Prüfung als chlorfrei erwiesen, mit kohlensaurem Baryum neutralisiert, eingedampft, vom überschüssigen kohlensauren Baryum abfiltriert und im Filtrat das Baryum mit Schwefelsäure ausgefällt. Aus der Menge schwefelsaures Baryum wurde dann auf die Anzahl der Acetylgruppen zurückgeschlossen.

0,2255 gr Substanz lieferten auf die angegebene Weise 0,1433 gr $BaSO_4$ und da 1 Mol. $BaSO_4$ 2 Acetylgruppen entspricht, so ergiebt dies = 23,46 pc. Acetyl.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_7$	$C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_2O_7$	
Acetyl =	13,77	23,73	23,46 pc.

Der Acetylbestimmung zufolge, ist die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Ketacetsäureester entstehende Verbindung: Diacetylketacetsäureester.

$$C_{12}\ H_{12}\ (C_2H_3O)_2\ O_7$$

Leichter und von Anfang an reiner erhält man denselben Körper durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Ketacetsäureester. 2 gr des letzteren wurden mit 1,2 gr Acetylchlorid in ein etwa 50 cm langes und 2 cm weites Glasrohr eingeschlossen und zwei Stunden im Wasserbade auf 70—80° erwärmt, wobei sich die ganze Masse verflüssigte. Alsdann verjagt man das überschüssige Chloracetyl und die Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom. Der glasartige Rückstand giebt beim Behandeln mit verdünntem Alkohol die gelbe Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 106,5° besitzt, also mit der aus Essigsäureanhydrid identisch ist. Bei der Umkrystallisation des Reaktionsproduktes von Chloracetyl auf Ketacetsäureester aus nicht zu verdünntem Alkohol erhielt ich einmal neben den prismatischen, bei rascher Abscheidung auch tafelartigen gelben Krystallen, noch weisse, concentrisch gruppierte Nadeln, welche auch bei 106° schmolzen und die in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Ligroin abgeschieden, in denselben farblosen Nadeln erhalten wurden, während die gelben Krystalle bei gleicher Behandlung nur undeutlich krystallisierte gelbgefärbte Aggregate lieferten. Wurden die weissen Nadeln in verdünntem Alkohol gelöst und daraus krystallisieren lassen, so schieden sie sich in gelben tafelartigen oder prismatischen Krystallen ab, welche das gleiche Aussehen, wie die schon von Anfang an gelb gefärbten Krystalle besassen. Wahrscheinlich haben wir es hier mit ähnlichen Ver-

hältnissen zu thun, wie sie Lehmann beim Chinonhydroparadicarbonsäureester beobachtet hat. Während aber dort aus dem gelbgefärbten Chinonhydrodicarbonsäureester und dem farblosen Hydrochinoncarbonsäureester ein und dasselbe farblose Diacetylderivat entsteht, erhält man in diesem Falle aus der einen gelben Grundsubstanz dem Ketacetsäureester zwei sich zunächst physikalisch unterscheidende Acetylderivate. Ob dieselben dimorph oder tautomer sind, kann erst durch eine eingehende Untersuchung festgestellt werden.

Aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid geht hervor, dass im Ketacetsäureester zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind. Hierbei ist es möglich, dass derselbe zwei Sauerstoffatome so gebunden enthält, dass sie sich einmal wie Keton, das andere mal wie Hydroxylgruppen verhalten, dass er also eine zweifache Natur zeigt, wie sie Baeyer [1] beim Phloroglucin beobachtet hat. Das Phlorglucin reagiert sowohl mit Acetylchlorid als auch mit Hydroxylamin, während der Ketacetsäureester noch mit Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin Verbindungen giebt.

Verhalten gegen conc. Salpetersäure.

Trägt man Ketacetsäureester nach und nach in konzentrierte auf 0° abgekühlte Salpetersäure ein, so entsteht an der Oberfläche eine Braunfärbung, welche beim Umschütteln in eine gelbe übergeht. Hierbei treten nur geringe Mengen salpetriger Säure auf. Giesst man das Reaktionsprodukt unter Umrühren in Eiswasser, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer weisser Körper aus, der abfiltriert und im Exsiccator getrocknet wird. In warmem wasserfreiem Aether

[1] Ber. 19, 159.

löste sich der neue Körper verhältnismässig leicht auf, scheidet sich jedoch beim Erkalten nur schwer wieder ab. In grossen farblosen, pyramidal ausgebildeten Krystallen kann er durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin zu der ätherischen Lösung erhalten werden. Der so gewonnene Körper enthält lose gebundenes Wasser und zeigt deshalb keinen konstanten Schmelzpunkt, er beginnt bei 80° zu erweichen, ist bei 95° zu einer dicken durchsichtigen Masse geschmolzen und zersetzt sich bei 102° unter Gasentwicklung. Im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck verliert der Körper nicht wesentlich an Gewicht, im Vacuum nimmt er jedoch erheblich ab, indem er zuerst klebrig und dann wieder fest wird. Die wasserfreie Verbindung zeigt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, welcher zwischen 40—45° liegt. Genau lässt sich derselbe nicht ermitteln, da die entwässerte Substanz beim Pulverisieren Wasser aus der Luft aufnimmt und in die wasserhaltige Substanz teilweise übergeht, wobei sie klebrig wird. Die wasserfreie Substanz wird, aus wasserfreiem Aether mit Ligroin ausgeschieden, in radialförmig gruppierten, weissen Nädelchen erhalten. Löst man diese in käuflichem wasserhaltigem Aether und fällt dann mit Ligroin, so erhält man wieder die grossen pyramidal ausgebildeten Krystalle, wie sie für die wasserhaltige Verbindung charakteristisch sind. In warmem Wasser löst sich der Körper auf, scheidet sich aber beim Erkalten nicht mehr ab. Dass die mit Salpetersäure erhaltene Verbindung nicht der der Acetylverbindung entsprechende einfache Salpetersäureäther des Ketacetsäureesters ist, ergiebt sich daraus, dass die Lösung des Körpers in verdünnter Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure nicht Ketacetsäureester ausscheidet; es tritt nur unter stürmischer Gasentwicklung eine Entfärbung der gelben Lösung ein.

Nachstehende Analysen wurden mit der im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck zum constanten Gewicht gebrachten, wasserhaltigen Verbindung angestellt.

I. 0,2265 gr Substanz gaben 0,3228 gr CO_2 und 0,0958 gr H_2O.

II. 0,2468 gr Substanz gaben 0,3547 gr CO_2 und 0,1029 gr H_2O.

III. 0,2132 gr Substanz gaben mit gepulvertem Kupferoxyd verbrannt 8,5 cc N bei 17° und 747 mm Druck.

IV. 0,2517 gr Substanz gaben 9,2 cc N bei 20,3° und 751 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{12}H_{13}O_{10}N + 2\ H_2O$		I.	II.	III.	IV.
C	39,23	38,87	39,19	—	—
H	4,63	4,70	4,63	—	—
N	3,82	—	—	4,54	4,12

0,2334 gr Substanz verloren nach 20tägigem Stehen im Vacuum 0,0208 gr H^6O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{12}H_{13}O_{10}N + 2\ H^2O$		
H_2O	9,80	8,91

0,2126 gr wasserfreie Substanz lieferten 0,3390 gr CO_2 und 0,0783 gr H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{12}H_{13}O_{10}N$		
C	43,50	43,49
H	3,93	4,09

Den Analysen, zufolge besitzt die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketacetsäureester entstehende Verbindung die Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{13}O_{10}N + 2\ H_2O$$

In welchem Zusammenhang dieser so glatt sich bildende Körper zum Ketacetsäureester steht, lässt sich vor der Hand noch nicht übersehen.

Theoretische Betrachtungen.

Bei der Beantwortung der Frage nach der Konstitution des Ketacetsäureesters müssen wir in erster Linie seine Bildung berücksichtigen. Diese erfolgt aus dem Oxäthylmonochloracetessigester nach der Gleichung:

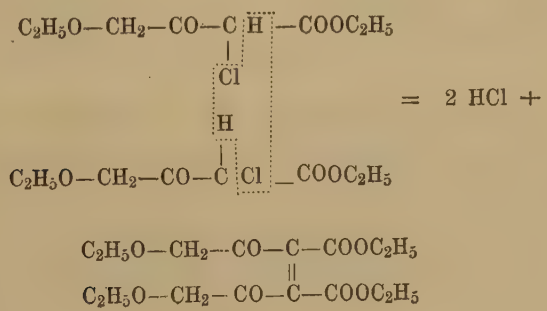
$$2\ C_8H_{13}ClO_4 + H_2O = C_{12}H_{14}O_7 + 2\ HCl + 2\ C_2H_6O$$

Es wird gut sein, diesen Prozess in mehrere Phasen zu zergliedern. Zunächst wird die Condensation zweier Moleküle Ester unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure vor sich gehen; dann werden durch die Wirkung des Wassers zwei Moleküle Alkohol abgespalten und der intermediär gebildete Körper wird im Entstehungsmoment in ein Anhydrid und Wasser zerfallen.

Betrachten wir die erste Phase, so sind, abgesehen von der Konstitution, welche wir dem Oxäthylmonochloracetessigester zu Grunde legen, im grossen Ganzen zwei Fälle möglich:

1. kann der Austritt der Salzsäure und die Condensation so erfolgen, dass der Ester einer zweibasischen ungesättigten Säure resultiert.

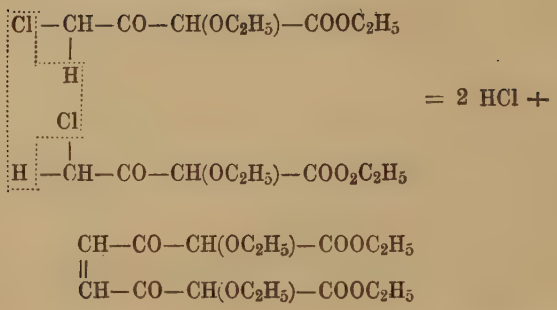
A.



$$= 2\ HCl +$$

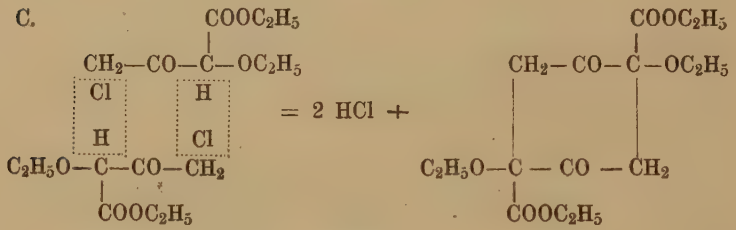
oder:

B.



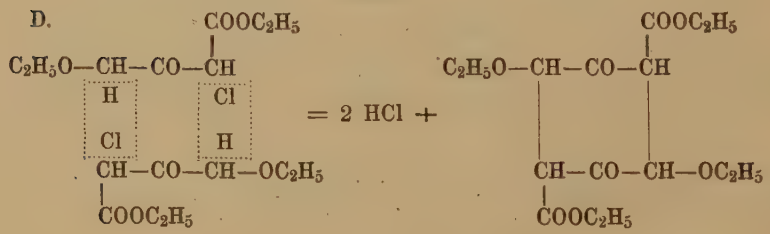
2. zwei Moleküle Ester können sich so condensieren, dass eine ringförmige Bindung entsteht.

C.



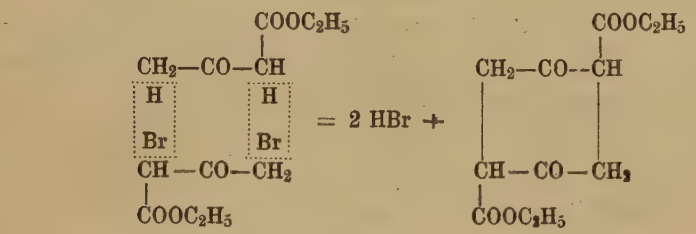
oder:

D.



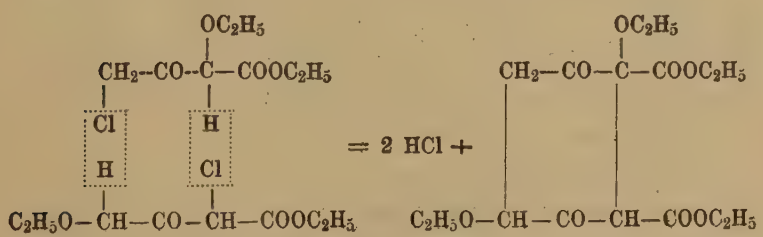
Diese Ansicht scheint mir am wahrscheinlichsten zu sein, da ja die Kohlenstoffatome eine grosse Neigung zur ringförmigen Gruppierung haben, und zwar ist der sechsgliedrige Ring bevorzugt. Von den vielen Thatsachen, welche bekannt sind, dass sich Kohlenstoffketten umlagern oder derart kondensieren, dass ein Ring von Kohlenstoffatomen entsteht,

sobald Gelegenheit dazu geboten ist, soll hier nur eine angeführt werden, welche auch eine gewisse Aehnlichkeit mit dieser Kondensation hat. Es ist die Bildung des Succinylobernsteinsäureesters aus Monobromacetessigäther und alkoholischem Ammoniak, welche durch folgendes Schema ausgedrückt werden kann:



Danach würde sich der Monochloroxyäthylacetessigester ganz analog verhalten. Was nach den Untersuchungen Duisberg's bei der Synthese des Succinylobernsteinsäureäthers das Ammoniak bewirkt, das leistet hier das essigsaure Natrium. Es macht die Salzsäure unschädlich und begünstigt dadurch die glatte Umwandlung des Oxäthylchloracetessigesters.

Eine Ansicht über die Kondensation, welche auch auf eine ringförmige Atomgruppierung hinausläuft, die aber von der Voraussetzung ausgeht, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Chloressigester sich die beiden isomeren Oxäthylmonochloracetessigester bilden, will ich noch anführen, da sich nach ihr die dritte Phase am ungezwungensten erklären lässt.



In der zweiten Phase geht die Abspaltung der Alkoholreste vor sich und man gelangt zu intermediären Produkten, welche im Augenblick des Entstehens in Anhydride und Wasser zerfallen.

Findet die Kondensation in einer Weise statt, wie sie die Schemas A und B ausdrücken, so werden in der zweiten Phase die mit der Carboxylgruppe verbundenen Alkoholradikale austreten und man erhält unbeständige Dicarbonsäuren, welche, wie die Xeronsäure[1] und die Pyrocinchonsäure,[2] sofort in Anhydrid und Wasser zerfallen.

A. $C^2H^5O-CH_2-CO-C(=C_2H_5O-CH_2-CO-C-COOH)-COOH = H_2O$

$C_2H_5O-CH_2-CO-C(=C_2H_5O-CH_2-CO-C-CO)-CO\rangle O$

B. $CH(OC_2H_5)-CO-CH(=CH(OC_2H_5)-CO-CH-COOH)-COOH = H_2O$

$CH(OC_2H_5)-CO-CH(=CH(OC_2H_5)-CO-CH-CO)-CO\rangle O$

Verliefe die Kondensation in einer Weise, wie sie die Formeln C, D oder E andeuten, so können die in der zweiten Phase austretenden Alkoholreste entweder alle beide wie in den Estern oder wie in den Aethern oder einer wie in den Estern und der andere wie in den Aethern gebunden gewesen sein. Dass Ester durch Wasser so zersetzt werden, dass Säuren und Alkohole entstehen, ist ja bekannt. Auffällig erscheint es im ersten Moment dass, wenn in einer Verbindung Aethyl-

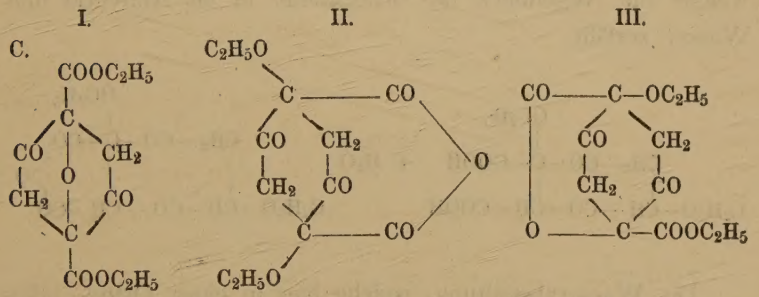
---

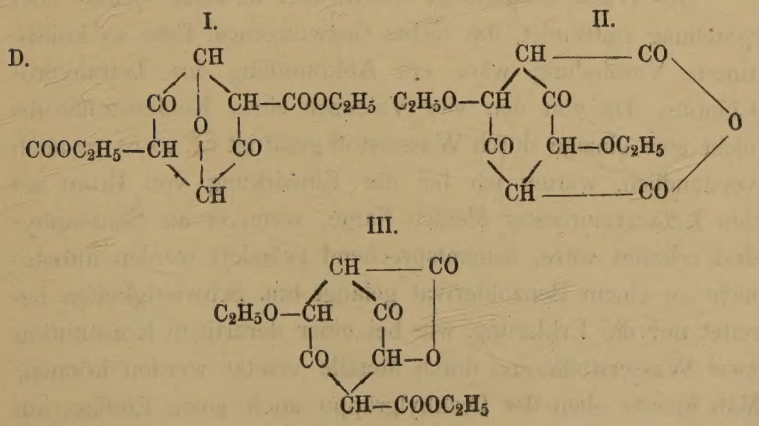
[1] Fittig, Ann. 188. 59.

[2] Weidel, Ann. 173. 107.
Roser, Ber. 15. 1319.
Otto und Beckurts, Ber. 18. 829.

gruppen zum Teil in Ester- und zum Teil in Aetherbindung vorhanden sind, die im Allgemeinen viel beständigere Atherbindung gelöst werden soll. Wir müssen hier jedoch im Auge behalten, dass durch den Austritt des Chlors mit dem Wasserstoff, welcher an das Kohlenstoffatom gebunden ist, wo sich die Oxäthylgruppe befindet, das Band zwischen dieser und jenem Kohlenstoffatom jedenfalls gelockert wird und so ist es anzunehmen, dass die mit Carboxyl verbundenen Aethylgruppen erhalten bleiben.

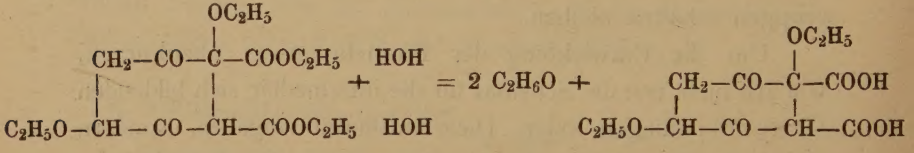
Um die Entwicklung der Formeln etwas abzukürzen, will ich nicht erst die Schemas für die intermediär sich bildenden Dioxyverbindungen oder Dicarbonsäuren angeben, sondern gleich die Formeln für die daraus resultierenden Anhydride.



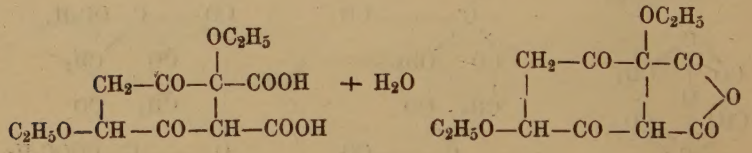


Der Haupteinwand, dass dem Ketacetsäureester eine der durch die Formeln I, II und III ausgedrückten Konstitution zukommt, ist die in Parastellung zu erfolgende und jeder Analogie entbehrende Wasserabspaltung.

Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn man das Schema E zu Grunde legt. In der zweiten Phase entsteht zunächst eine Orthodicarbonsäure,



welche im Augenblick des Entstehens in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt.



Die Wasserabspaltung, welche hier in einer Ortho- oder γ-stellung stattfindet, hat nichts Gezwungenes. Eine so konstituierte Verbindung wäre ein Abkömmling des Tetrahydro-Chinons. Da von den vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms nicht eine einzige durch Wasserstoff gesättigt ist, so ist es auch verständlich, warum ich bei der Einwirkung von Brom auf den Ketacetsäureester (dessen Name, wenn er als Säureanhydrid erkannt wäre, dementsprechend geändert werden müsste) nicht zu einem Benzolderivat gelangt bin. Schwierigkeiten bereitet nur die Erklärung, wie bei einer derartigen Konstitution zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden können. Man müsste eben der Oxäthylgruppe auch einen Einfluss auf

die an dem benachbarten Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome zuschreiben.

Wenn ich im Vorhergehenden versucht habe ein Bild der Konstitution des Ketacetsäureesters zu geben, welches den bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen am besten entspricht, so soll nicht behauptet werden, dass eine der von mir angeführten Formeln, bei den vielen Möglichkeiten, die in allem zutreffende ist. Es kam mir mehr darauf an, im Princip sich unterscheidende Ansichten zu entwickeln, durch deren Combination sich vielleicht die richtige Formel ergiebt. Hoffentlich wird es durch weitere Untersuchungen gelingen, die Konstitution dieses in mancher Beziehung interessanten Körpers völlig klar zu legen.

Lebenslauf.

Ich, Arnold Erlenbach, Sohn des Kaufmanns Joseph Erlenbach, wurde am 25. März 1868 zu Nürnberg, Kreis Mittelfranken, geboren. Daselbst genoss ich meinen Elementarunterricht, besuchte dann von October 1877—1883 die Realschule und trat nach deren Absolvierung in die königl. bayr. Industrieschule zu Nürnberg ein, welche ich als Abiturient im Sommer 1885 verliess. Zum Studium der Naturwissenschaften bezog ich im gleichen Jahre die Universität Strassburg und besuchte die Vorlesungen der Herren Professoren Fittig, Bücking, Kundt, Kohlrausch, Benecke, Rose, Henning, Wolff und Stenger.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern für ihre Unterweisungen und mannigfach erwiesene Freundlichkeit meinen besten Dank auszusprechen.